

Асимптотика многоэлектронной волновой функции на больших расстояниях

М Г Козлов и В В Фламбаум

PHYSICAL REVIEW A **87**, 042511 (2013)

Какую асимптотику имеют орбитали в многочастичном атоме?

По аналогии с одночастичным случаем можно предполагать, что:

$$\phi_i | r \gg r_v \sim r^{-\nu_i} \exp(-\sqrt{-2\varepsilon_i} r). \quad (1)$$

С другой стороны, метод Хартри-Фока дает:

$$\phi_i^{\text{hf}} | r \gg r_v \sim r^{-\nu_i} \exp(-\sqrt{-2\varepsilon_v} r), \quad (2)$$

Попробуем разобраться, какой из вариантов правильный (или при каких условиях они правильны).

Теория рассеяния за вариант 1

В теории рассеяния ВФ имеет вид:

$$\Psi^N = -\frac{S_{0,i}}{r_1} e^{i(k_i r_1 + \eta_i \ln r_1)} \Psi_i^{N-1}(2, \dots, N), \quad (3)$$

Аналитическое продолжение в область отрицательных энергий совпадает с формулой (1). К той же формуле приходим если ищем асимптотическое решение в виде анзаца:

$$\Psi^N |_{r_1 \gg 1} = \phi_i(1) \Psi_i^{N-1}(2, \dots, N). \quad (4)$$

Отметим, что этот анзац не обладает перестановочной симметрией.

Общий вид асимптотики

В общем случае вместо (4) можно написать:

$$|\Psi^N(1, \dots, N)\rangle = \sum_i f_i(1) |\Psi_i^{N-1}(2, \dots, N)\rangle, \quad (5)$$
$$f_i(1) = \langle \Psi_i^{N-1}(2, \dots, N) | \Psi^N(1, \dots, N) \rangle_{2, \dots, N}.$$

Для амплитуд f получаем систему уравнений:

$$\left(h(\mathbf{r}_1) + \frac{N-1}{r_1} - \varepsilon_i \right) f_i(\mathbf{r}_1) = \left((N-1) \frac{f_i(\mathbf{r}_1)}{r_1} - \sum_k f_k(\mathbf{r}_1) W_{i,k}(\mathbf{r}_1) \right). \quad (6)$$

$$W_{i,k}(\mathbf{r}_1) = \langle \Psi_i^{N-1}(2, \dots, N) | \sum_{l=2}^N \frac{1}{r_{1,l}} | \Psi_k^{N-1}(2, \dots, N) \rangle = \int \frac{\rho_{i,k}^{N-1}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_2)}{r_{1,2}} d\mathbf{r}_2, \quad (7)$$

На больших расстояниях мы можем использовать мультипольное разложение для правой части (5). В дипольном приближении получаем:

$$\left(h(r_1) + \frac{N-1}{r_1} - \varepsilon_i \right) f_i(r_1) = \frac{1}{r_1^2} \sum'_k f_k(r_1) \int \rho_{i,k}^{N-1}(r,r) r r^2 dr.$$

На больших расстояниях можно пренебречь решением однородного уравнения а резольвенту заменить на константу. Тогда получаем:

$$f_i(r)|_{r \gg r_i} \approx -\frac{1}{\varepsilon_i r^2} \sum'_k f_k(r) \int \rho_{i,k}^{N-1}(y,y) y^3 dy.$$

В правой части доминирующий вклад приходится на самую слабосвязанную амплитуду f_v и мы приходим к тому, что **у всех амплитуд одна экспонента.**

Хартри-Фок дает правильную асимптотику!

Наблюдаемы ли асимптотики орбиталей?

Мы хотим определить вероятность того, что электрон находится на заданном расстоянии R а ионный остаток имеет дырку в i -ой оболочке. Такому наблюдению соответствует оператор:

$$T_i^R = \sum_{l=1}^N T_{l,i}^R, \quad (8)$$

$$T_{1,i}^R = |\Psi_i^{N-1}(2, \dots, N)\rangle \frac{\delta(r_1 - R)}{4\pi R^2} \langle \Psi_i^{N-1}(2, \dots, N)|$$

Среднее значение такой наблюдаемой для состояния (5):

$$\langle \Psi^N | T_i^R | \Psi^N \rangle = \frac{N}{4\pi R^2} \langle f_i(\mathbf{r}) | \delta(r - R) | f_i(\mathbf{r}) \rangle.$$

Оператор T_i^R не коммутирует с гамильтонианом и для измерения нужна существенная энергия. Поэтому асимптотика не связана с энергией улетающего электрона.

Какую экспоненту мы «видим»?

Для наблюдения единой экспоненты для всех орбиталей надо провести измерение, которое связано с передачей большой энергии системе. При этом и улетающий электрон и ионный остаток не имеют строго определенной энергии и асимптотика не связана с одноэлектронной энергией.

Если же измерение не связано с передачей энергии системе, то наблюдаемая асимптотика определяется разностью энергий начального и конечного состояния системы:

$$\varepsilon_i = E^N - E_i^{N-1}$$

Именно такое измерение предполагается в теории рассеяния, где улетающая частица наблюдается на бесконечности и нет обмена энергией между прибором и ионным остатком.

Аннигиляция тепловых позитронов

Энергия тепловых позитронов $\sim 10^{-3}$ а.е. Из-за отталкивания от ядра их классическая точка поворота лежит на границе внешней оболочки атома. При аннигиляции выделяется энергия ~ 1 MeV. Наблюдаемая ширина аннигиляционной линии зависит от энергии связи электрона:

$$\Gamma \approx \sqrt{|\varepsilon_i| m_e c^2} \approx 3.7 \sqrt{|\varepsilon_i|} \text{ KeV.}$$

По ширине линии можно определить с электроном какой оболочки аннигилировал позитрон.

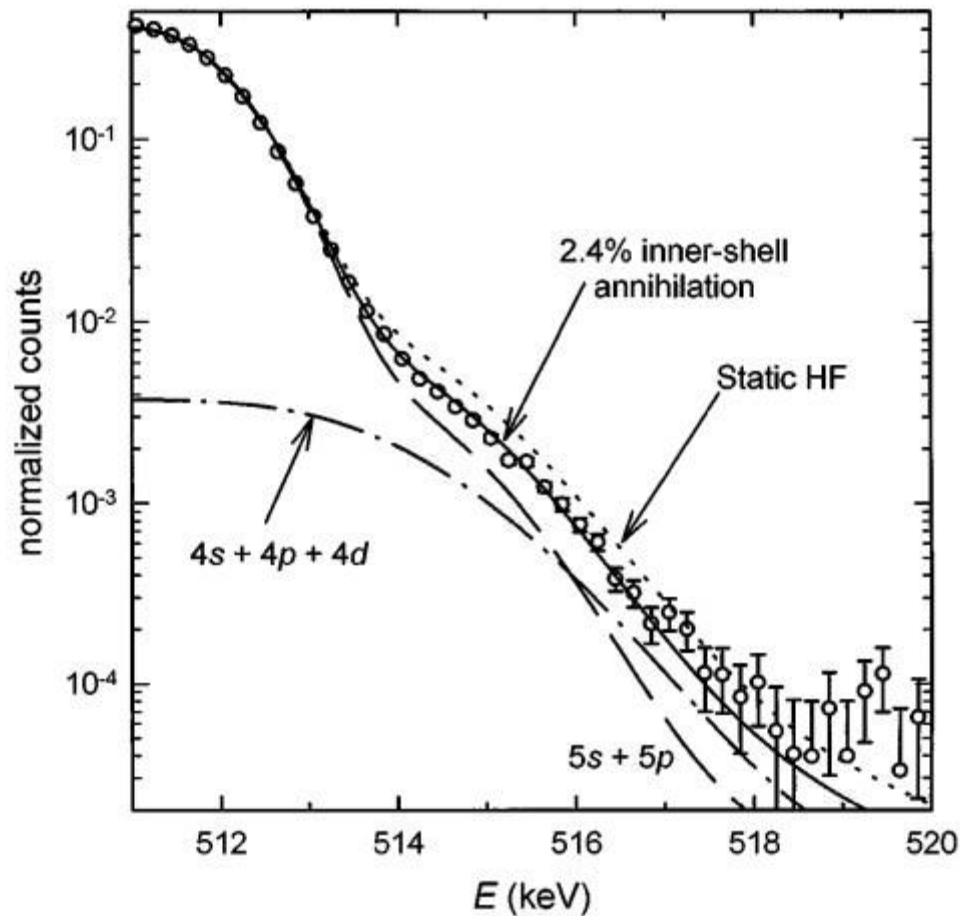


FIG. 2. The Doppler-broadened γ -ray spectrum resulting from positrons annihilating on Xe atoms at $p = 2 \times 10^{-6}$ torr. Shown are the experimental data (\circ), the static Hartree-Fock calculation (\cdots), the best fit to the data ($—$), which includes a 2.4% contribution from the states with principle quantum number $(n - 1) = 4$, the contribution from the outer-shell states with $n = 5$ ($---$), and that from the inner-shell states with $(n - 1) = 4$ ($- \cdot -$).

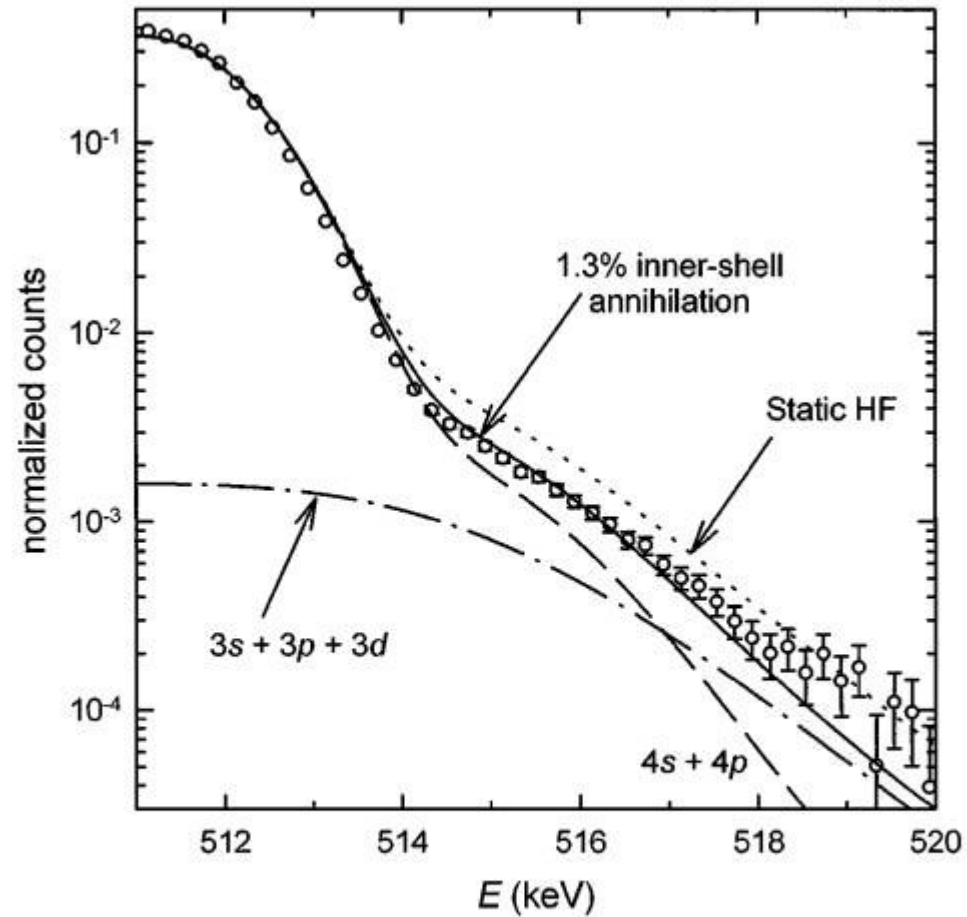
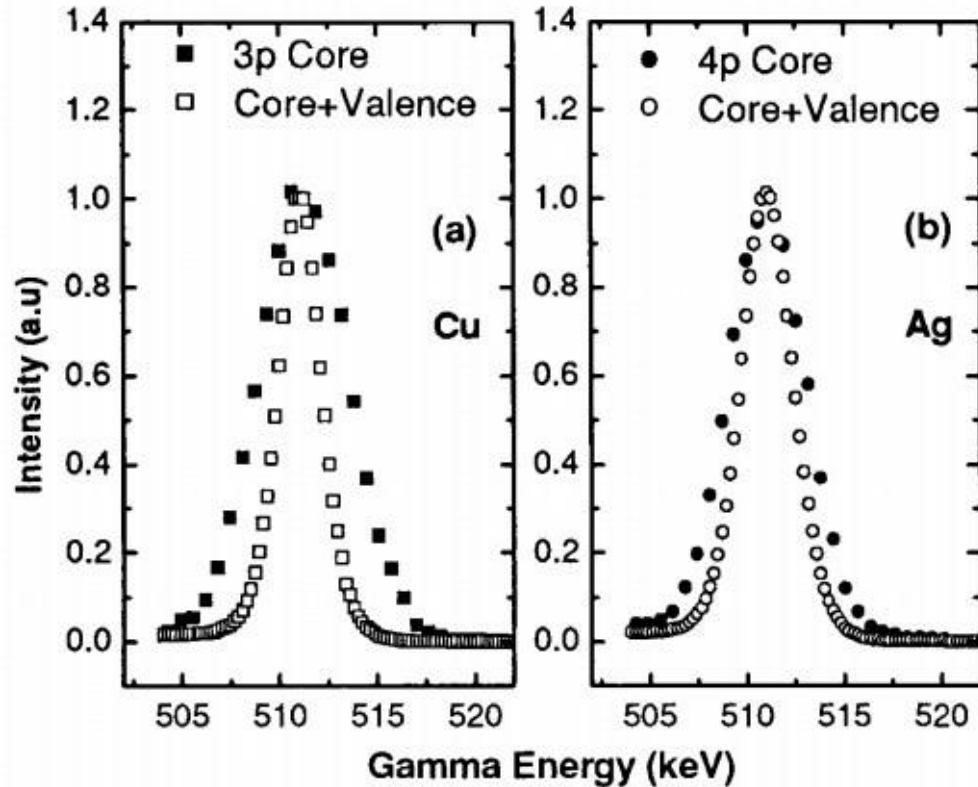


FIG. 3. The Doppler-broadened γ -ray spectrum resulting from positrons annihilating on Kr atoms at $p = 9 \times 10^{-6}$ torr. The notation is similar to that in Fig. 2.



A.Eshed et al *Phys. Rev. Lett.*,
2002, 89, 075503

*Прямое наблюдение
 аннигиляции на
 внутренних оболочках,
 когда вместе с гамма
 квантом регистрировался
 Оже электрон.*

FIG. 2. Comparison of the “core + valence” and “core” annihilation γ -ray energy spectra resulting from the bombardment of polycrystalline Cu (a) and Ag (b) foils with a 12 eV positron beam. The core + valence spectra (open symbols) were acquired without a coincidence requirement. The core spectra (solid symbols) were acquired in time coincidence with the detection of an electron in the range of the peaks of the energy distribution of Auger electrons emitted as a result of the annihilation of a positron with the Cu 3p (M_{23}) and Ag 4p (N_{23}) electrons for (a) and (b), respectively.

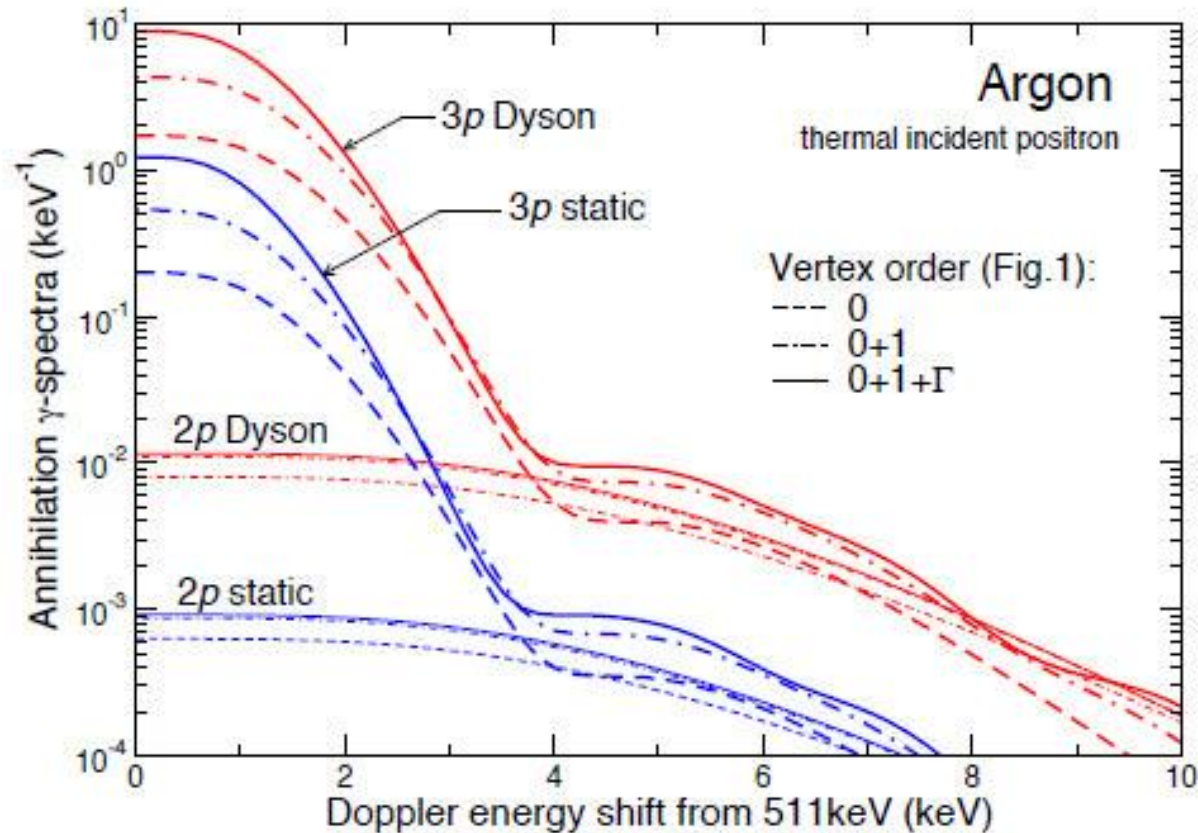
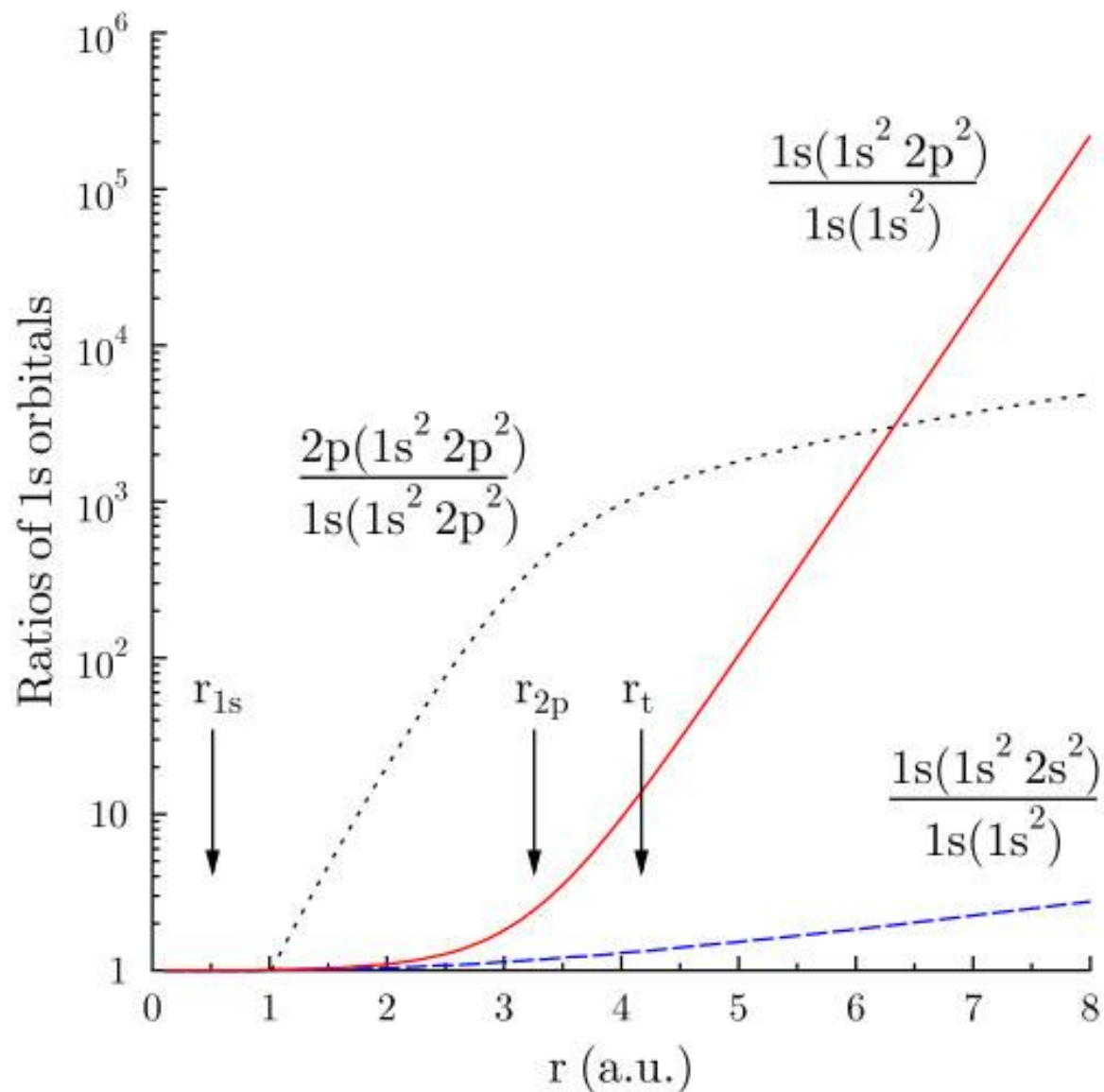


Figure 2. γ -spectra calculated using (thermal) positron wavefunction (HF static or fully-correlated “Dyson”) for the different vertex orders of Fig. 1.

Отношения 1s и 2p орбиталей для различных конфигураций Be



Отношения 5p, 5s, 4d, 4p и 4s орбиталей для различных конфигураций Хе

